Münster.1931.No 22 Phil. Diss.

Chemie

Untersuchungen über die Metaphosphimsäuren und ihre Salze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westfalen

vorgelegt von

Alfred Laymann

aus **Oberhausen** (Rhld.)

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dez. 1929.

Dekan: Herr Prof. Dr. Wätjen
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck

1931

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung: Allgemeines über die Metaphosphimsäuren 7

I.: Darstellung der Trimetaphosphimsäure und ihrer Salze, unter Zugrundelegung der Arbeiten von Stokes und Römer 10

II.: Darstellung der Tetrametaphosphimsäure und ihrer Salze, unter Zugrundelegung der Arbeiten von Stokes und Römer 15

III.: Die quantitative Bestimmung der Metaphosphimsäuren und deren Salze durch Titration mit Eisenalaun . . 17

IV.: Die elektrische Leitfähigkeit der Metaphosphimsäuren und ihrer Salze 19

V.: Die p_H-Bestimmung der Tri- und Tetrametaphosphimate 28

Schluß: Zusammenfassung 29

Allgemeines über die Metaphosphimsäuren.

Bei den Untersuchungen über Tri- und Tetraphosphornitrilchloride $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ hat Stokes[1]) beobachtet, daß durch Verseifung die entsprechenden Metaphosphimsäuren von der Formel $[PN(OH)_2]_3$ und $[PN(OH)_2]_4$ entstehen.

Später hat er auch die Existenz von höheren Phosphornitrilchloriden bis zum $P_7N_7Cl_{14}$ nachgewiesen und einen Weg zur Trennung der Verbindungen angegeben. Die Anzahl der Glieder ist damit nicht erschöpft, sondern endigt mit einem gummiartigen Polymeren $(PNCl_2)x$.

Untersuchungen von H. Wesselkock[2]) haben ergeben, daß eine Trennung der höheren Glieder unmöglich ist, da die Verbindungen im Vakuum bei 12 mm schon unterhalb ihres Siedepunktes in das gummiartige Polymerisationsprodukt übergehen.

Stokes[3]) hat versucht, aus den von ihm isolierten Chloriden die entsprechenden Phosphimsäuren zu gewinnen. Dieses ist nur bis zur Hexasäure gelungen.

Die Darstellung der metaphosphimsauren Salze gelang Stokes durch Umsetzung von ätherischen Lösungen der entsprechenden Phosphornitrilchloriden mit Alkaliazetaten. Der genaue Verlauf wird an anderer Stelle noch eingehend geschildert.

Die Säuren haben die allgemeine Formel: $(PNO_2H_2)n$. Die Heptasäure dagegen besitzt ein Molekül H_2O mehr. Es scheint also, daß die Reihe der Säuren mit dem Glied $P_6N_6O_{12}H_{12}$ abschließt.

Bei der Zersetzung der höheren Säuren entsteht als Endprodukt immer $P_4N_4O_8H_8$. Die Tetrasäure ist hiernach die stabilere von allen Säuren der Reihe. Die Stabilität steigt zunächst bis zum Maximum in der Tetrasäure und nimmt dann wieder ab.

---

[1]) Am. Chem. J. **18,** 629, 780.

[2]) Diss. Münster 1927.

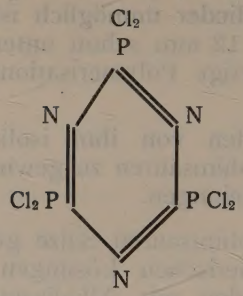
[3]) Am. Chem. J. **20,** 740.

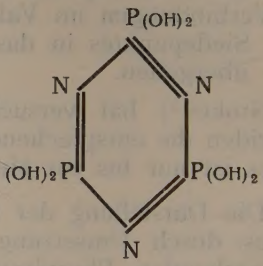
$P_3N_3O_6H_6$ ist bedeutend weniger stabil als $P_4N_4O_8H_8$. Letztere kann stundenlang mit Säuren erhitzt werden, ohne vollständige Zersetzung zu erleiden, während erstere unter denselben Bedingungen binnen weniger Minuten zerstört wird.

Von den verschiedenen möglichen Strukturformeln ist für die Tri- und Tetraverbindung der Phosphornitrilchloride die Ringform die wahrscheinlichste, während die höheren, öligen Polymerisationsprodukte in offenen Ketten angenommen werden.[4])

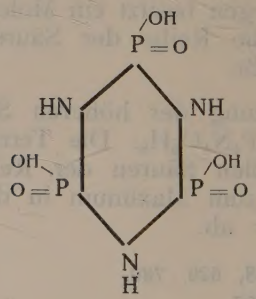
Analog den Phosphornitrilchloriden hat Stokes für die Metaphosphimsäuren ähnliche Strukturbilder aufgestellt.

Der Kern besteht bei der Tri-Form aus 3 Phosphor- und 3 Stickstoffatomen. Aus der Chloridformel ergibt sich dann, nach Substitution der Cl - Atome durch OH - Gruppen, folgende Formel für die Metaphosphimsäure:





Diese Verbindung lagert sich in die tautomere Form um, besonders unter dem Einfluß von Reagenzien:



[4]) Am. Chem. J. **18,** 633 + 781. Ber. **57,** 1352.

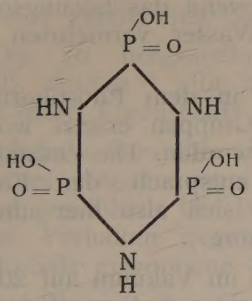
Den trimetraphosphimsauren Salzen muß diese Strukturformel zugrundegelegt werden.

Für die Tetraverbindungen lassen sich analoge Formeln, die aus einem Achtring bestehen, aufstellen.

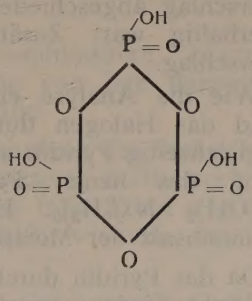
Stokes erklärt die Metaphosphimsäuren als Laktame der Imidophosphorsäureamide. In alkalischer Lösung liegen die Säuren in der offenen Form der Amide vor, während in neutraler oder saurer Lösung die Verbindungen in das innere Anhydrid, das heißt in die Metaphosphimsäuren übergehen. Dieses trifft nur für die Säuren mit 3—6 Phosphoratomen zu. Die Säure mit 7 Phosphoratomen bildet dieses Anhydrid nicht mehr, sondern behält die offene Form von der Zusammensetzung $(PNO_2H_2)_7 + H_2O$.

Da die Metaphosphate ähnliche Polymerisationserscheinungen zeigen, wie die Metaphosphimsäuren, liegt die Annahme sehr nahe, daß irgendwelche Beziehungen zwischen beiden Klassen von Körpern vorliegen könnten.

Zu den von Stokes aufgestellten Ringsystemen der Metaphosphimsäuren können ähnliche Formeln für die polymeren Metaphosphate aufgestellt werden:



Trimetaphosphimsäure



Trimetaphosphorsäure

In den Metaphosphimsäuren sind hiernach die an der Ringbildung beteiligten O-Gruppen der Metaphosphorsäuren durch NH-Gruppen substituiert worden.

Bei der Salzbildung werden die H-Atome der OH-Gruppen durch Metalle ersetzt. Die NH-Gruppen der Metaphosphimsäure bleiben intakt.

Eine Bestätigung findet diese Annahme durch die Messung der H'-Jonenkonzentration. Während die Metaphosphate neutrale bis schwach alkalische Reaktionen zeigen,

haben die Metaphosphimate schwach sauren Charakter. Dieser kann nur durch die H-Atome der NH-Gruppen bedingt werden.

Analytisch zeigen Metaphosphimsäuren und Metaphosphorsäuren eine gemeinsame Beziehung, nämlich das gleiche Verhalten gegen Eiweißlösung. Beide bringen Eiweiß zur Koagulation. Ihre Salze ergeben diese Eigenschaft erst nach dem Ansäuern mit Essigsäure.

Mit dreiwertigen Eisensalzen geben die Metaphosphimsäuren eine für sie charakteristische Fällungsreaktion.

Charakteristische Salze sind nur von der Tri- und Tetrametaphosphimsäure bekannt. Die Salze der höheren Säuren besitzen kein Kristallisationsvermögen, sie werden durch Alkohol als Syrupe ausgefällt.

I.

Darstellung der Trimetaphosphimsäure und ihrer Salze.

G. Römer[5]) beobachtete, daß bei der Auflösung von Triphosphornitrilchlorid in Pyridin ein weißer, flockiger Niederschlag abgeschieden wurde, wenn das Lösungsmittel wasserhaltig war. Zusätze von Wasser vermehrten den Niederschlag.

Wie die Analyse ergab, war in dem Phosphornitrilchlorid das Halogen durch OH-Gruppen ersetzt worden und gleichzeitig Pyridin angelagert worden. Die Zusammensetzung des neuen Produktes entsprach der Formel $[PN(OH)_2 . NC_5H_5]_3$. Es handelt sich also hier um ein Pyridiniumsalz der Metaphosphimsäure.

Da das Pyridin durch Erhitzen im Vakuum auf 200° C. sehr leicht wieder abspaltbar ist, war auf diese Weise ein neuer Weg zur Gewinnung der von Stokes entdeckten Metaphosphimsäuren gegeben.

Versuche haben gezeigt, daß gute Produkte erhalten werden, wenn zu einer Lösung von $(PNCl_2)_3$ in trockenem Pyridin die theoretische Menge Wasser, die gleichfalls in Pyridin gelöst ist, in kleinen Mengen unter Schütteln zugegeben wird. Unter Erwärmung bildet sich sofort der weiße, flockige Niederschlag, vermischt mit Pyridinchlorhydrat. Das Gemisch wird noch einige Stunden am Rück-

[5]) Ber. **57**, 1349.

flußkühler zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Niederschlag wird während des Kochens meistens zäh und schleimig, und muß mit einem Spatel vom Boden gelöst werden. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich beim Abkühlen reichlich Pyridinchlorhydrat ab.

Das erhaltene metaphosphimsaure Pyridiniumsalz verliert im Vakuum bei 200° sehr leicht das Pyridin und geht in die freie Metaphosphimsäure über. Der Prozeß wurde in einem elektrischen Ofen durchgeführt und dauerte einige Stunden. Als Endprodukt wurde eine poröse Masse erhalten, die sich leicht zerstoßen ließ.

Die Analysenwerte waren:

	berechnet	Werte nach Römer	gefunden I	gefunden II
P	39,24	39,18	37,12	37,36
N	17,72	17,69	17,51	17,38

Die gefundenen Phosphorwerte sind etwas zu niedrig gegenüber den Werten der Theorie. Vielleicht ist etwas Cl okkludiert worden, sei es als Pyridinchlorhydrat oder als unzersetzt gebliebenes Nitrilchlorid.

Die so hergestellte Metaphosphimsäure koaguliert Eiweiß. Stokes [6]) gibt an, daß die von ihm dargestellte Säure diese Eigenschaft nicht besäße.

Ich habe daraufhin eine Wiederholung des Stokes'schen Versuches vorgenommen, der an späterer Stelle noch eingehend geschildert ist. Die erhaltene freie Säure zeigte das gleiche Verhalten gegenüber Eiweiß, wie die aus dem Pyridin-Salz gewonnene Säure.

Die Trimetaphosphimsäure ist sehr hygroskopisch und besitzt kein Kristallisationsvermögen. Die Stokes'sche Säure wies dieselben Eigenschaften auf. Wohl aber bildet sie Salze mit charakteristischen Kristallformen. Diese sind von Stokes [7]) hergestellt und beschrieben worden.

Stokes ging bei der Gewinnung der Salze nicht von der freien Säure aus, sondern er benutzte als Ausgangsmaterial die Phosphornitrilchloride. Die freie Säure stellte er erst aus den Salzen her.

---

[6]) Am. Chem. J. **18,** 653.

[7]) Am. Chem. J. **18,** 638.

Es wurde nun versucht, aus der aus dem Pyridiniumsalz erhaltenen Metaphosphimsäure die Salze durch Neutralisation zu gewinnen. Diese Versuche haben zu keinem positiven Erfolge geführt. Als Endprodukt wurden immer nur ölige, syrupöse und gallertartige Rückstände erhalten. Zur Neutralisation der Säure wurde folgendermaßen verfahren.

Aequimolekulare Mengen von 3 g $(PNO_2H_2)_3$ und 2 g Na_2CO_3 wurden in Wasser gelöst und langsam zusammengegeben. Es wurde CO_2 in Freiheit gesetzt, außerdem trat ein Pyridingeruch auf. Die letzten Spuren des Pyridins werden von der Säure, trotz des langen Erhitzens im Vakuum, sehr festgehalten. Durch vorsichtiges Verdampfen bei 25—30° wurde keine Kristallisation erreicht. Es blieb zum Schluß eine Gallerte. Mit Alkohol wurden keine Kristalle ausgefällt, sondern es schied sich nur ein Oel aus.

Eine Neutralisation mit Natriumazetat führte ebenfalls zu keinem Ergebnis. Beim Einengen bei 25—30° blieb als Rückstand eine Gallerte. Eine Ausfällung mit Alkohol war nicht durchführbar, da das überschüssige Natriumazetat mitauskristallisierte.

Ebenso gelang es nicht, aus der Trimetaphosphimsäure durch Neutralisation mit Ammoniak oder Ammoniumazetat zu den Ammoniumsalzen zu gelangen.

5 g $P_3N_3O_6H_6$ wurden in H_2O gelöst und mit NH_3 neutralisiert. Die Lösung wurde bei 30° verdampft, um die letzten Spuren von Pyridin zu verjagen. Der gallertartige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, und Alkohol im Ueberschuß zugesetzt. Es schied sich ein Oel aus, das nach mehrtägigem Schütteln in der Schüttelmaschine keine Kristallbildung zeigte.

3,5 g $P_3N_3O_6H_6$ wurden in wenig warmen Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 18 g CH_3COONH_4 in 35 g Wasser versetzt. Durch Alkohol schied sich wieder ein Schleim aus, der nicht in die kristalline Form überzuführen war.

Kein Weg hat von der aus dem Pyridiniumsalz hergestellten freien Trimetaphosphimsäuren zu einem kristallisierten Salz der Säure geführt. Es ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die letzten Reste des Pyridins, die so besonders festgehalten werden, die Kristallisation verhindern.

Dagegen ergab die Wiederholung der Stokes'schen Versuche gut kristallisierte und wohldefinierte Körper. Stokes erhielt die Salze der Metaphosphimsäuren durch Umsetzung der Phosphornitrilchloride mit Alkaliazetaten.

30 g $(PNCl_2)_3$ wurden in 150 ccm trockenem, alkoholfreiem Aether gelöst und mit einer Lösung von 110 g Natriumazetat in 200 ccm H_2O versetzt. Dieses Gemisch wurde in der Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Nach 15 Stunden traten die ersten Kristalle auf, und nach 70—80 stündigem Schütteln war die Umsetzung beendet. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab für $P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4\ H_2O$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
P	24,8	25,01	24,76
N	11,2	9,9	10,43
H_2O	19,2	18,98	—

Die Ausbeute betrug 26,2 g gegen 32,3 g der Theorie = 81,1 %.

In der gleichen Weise wurde die Umsetzung mit Ammoniumazetat durchgeführt.

10 g $(PNCl_2)_3$ wurden in 50 ccm Aether gelöst und mit einer Lösung von 37 g CH_3COONH_4 in 65 ccm Wasser geschüttelt. Nach ungefähr 70 Stunden war die Umsetzung beendet. Der wässerige Teil wurde von dem Aether getrennt. Durch Zugabe von Alkohol wurden schöne, perlmutterartig glänzende Kristallplättchen ausgefällt.

Die Analysenwerte waren für $P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
P	30,38	30,20	30,40
N	27,50	27,62	27,59
H_2O	5,8	5,74	—

Die Ausbeute war 6,9 g gegen 8,8 g Theorie = 79,2 %.

Mit Kaliumazetat wurde ebenfalls eine Umsetzung erzielt. Dieses Salz bildet aber keine deutlichen Kristalle, sondern ist ein feines, weißes Pulver.

10 g $(PNCl_2)_3$ wurden in 50 ccm Aether gelöst und mit einer Lösung von 26 g Kaliumazetat in 65 g Wasser versetzt. Das Gemisch wurde ungefähr 4 Tage in der Schüttelmaschine geschüttelt. Es bildet sich ein feinpulveriger Bodensatz, der unter dem Mikroskop keine Kristallformen erkennen ließ.

Die Analysenwerte für $P_3N_3O_6H_3K_3$ waren

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
P	26,49	25,99	26,23
N	11,96	11,87	12,21

Die Ausbeute war 5 g gegen 10,09 g Theorie = 49,55%.

Stokes hatte das Kaliumtrimetaphosphimat aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Kaliumsulfat herzustellen versucht. Beim Eindampfen der Lösung erhielt er eine durchsichtige, glasige Masse. Alkohol fällte einen Syrup aus der Lösung, der durch wiederholtes Ausfällen mit absolutem Alkohol in ein Pulver von unbestimmten Kristallen überging. Stokes hat dieses Salz nicht weiter untersucht.

Die freie Trimetaphosphimsäure gewann Stokes aus dem Silbersalz der Metaphosphimsäure $P_3N_3O_6H_3Ag_3$ durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff. Zu einer verdünnten Lösung von 3 g metaphosphimsaurem Natrium, die mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert war, wurden langsam 4,08 g $AgNO_3$ in Lösung zugegeben. Das schwerlösliche Silbersalz fiel als weißes, kristallines Pulver aus. Zum Schluß wurde ein Ueberschuß an $AgNO_3$ zugesetzt.

Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser aufgeschlämmt, und Schwefelwasserstoff unter häufigem Schütteln eingeleitet. Das gebildete Ag_2S wurde abfiltriert, und das noch frische Filtrat im Vakuum bei 45—50° eingedampft.

Als Rückstand blieb die freie Metaphosphimsäure, die von sehr zäher, gummiartiger Konsistenz war.

Die Ausbeute war sehr schlecht, besonders da die zähe Masse sehr fest an der Kolbenwandung haftete. Die

Analyse ergab nur einen Phosphorgehalt von 28,19 %, weil die gummiartige Masse noch viel Wasser festhielt, das im Vakuum nicht zu vertreiben war.

Dieses Präparat koaguliert ebenfalls Eiweiß. Stokes hat angegeben, daß die freie Säure diese Eigenschaft nicht besäße. Zur Messung der Leitfähigkeit war dieses Produkt nicht geeignet. Daher mußte darauf verzichtet werden, diese Säure mit der aus dem Pyridiniumsalz hergestellten Säure zu vergleichen.

II.

Darstellung der Tetrametaphosphimsäure und ihrer Salze.

Die Tetrametaphosphimsäure wurde in der gleichen Art hergestellt wie die Trimetaphosphimsäure.

Es entstand durch Zusatz von Wasser in Pyridinlösung ein ähnliches Pyridiniumsalz, das bei 200° im Vakuum in die freie Säure übergeführt wurde. Das Endprodukt gleicht vollkommen der Trimetaphosphimsäure. Auch die so hergestellte Tetrasäure zeigt keine Kristallbildung. Sie vermag ebenfalls Eiweiß zur Koagulation zu bringen.

Die Analysenwerte waren die gleichen wie bei der Säure der Tri-Form. Nur ist $P_4N_4O_8H_8$ nicht so leicht in H_2O löslich wie $P_3N_3O_6H_6$, ferner ist erstere gegen Säuren bedeutend widerstandsfähiger als letztere.

Stokes[8]) stellte die Tetrametaphosphimsäure her, indem er $(PNCl_2)_4$ in trockenem, alkoholfreiem Aether löste, und die fünffache Menge Wasser zusetzte. Dieser Versuch ist von mir wiederholt worden, und ergab ein feinkristallines Produkt. Der Reaktionsverlauf ist im Folgenden genauer geschildert.

Das Gemisch von ätherischem $(PNCl_2)_4$ und Wasser wurde kurze Zeit geschüttelt. Es fiel bald die Säure in Form feiner Nädelchen aus. Zuletzt war der wässerige Teil zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Die Säurekristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Sie sind sehr schwer löslich in H_2O und gegen Säuren ziemlich unempfindlich.

Die Analyse ergab, daß die Säure mit 2 Molekülen H_2O kristallisiert:

[8]) Am. Chem. J. **18**, 780.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
H_2O	10,22	9,23	—
P	35,23	35,31	35,12
N	15,94	15,89	15,90

Die letzten Reste Kristallwasser werden sehr fest gehalten, daher der niederige Analysenwert.

Die Stokes'sche Tetrametaphosphimsäure ist also eine ganz andere Säure, als die nach der Vorschrift von Römer erhaltene Säure. Dieses zeigen auch besonders die später angeführten Leitfähigkeitsmessungen. Dagegen haben beide Säuren die Eigenschaft, Eiweiß zu koagulieren, gemeinsam.

Von den Salzen der Tetrametaphosphimsäure wurde nur das Ammoniumsalz nach der Vorschrift von Stokes dargestellt.

3 g $(PNCl_2)_4$ wurden in Aether gelöst und mit einer Lösung von 12 g Ammonazetat in 25 ccm H_2O geschüttelt. Es kristallisierte ein Salz aus, welches keine einheitliche Zusammensetzung besaß. Deshalb wurde das Salz in verdünntem Ammoniak wieder gelöst und durch Alkohol in Form feiner Nädelchen abgeschieden.

Die Analysenwerte für $P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4 + 4\ H_2O$ waren:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
P	27,19	26,98	27,13
N	24,56	24,17	24,26
H_2O	15,79	15.63	—

Nach einer Angabe von Stokes soll das NH_4-Salz auch erhalten werden durch Schütteln einer ätherischen $(PNCl_2)_4$-Lösung mit wässerigem Ammoniak. Die Umsetzung erfolgt in wenigen Minuten. Aus dem wässerigen Teil soll dann mittels Alkohol das Ammoniumtetrametaphosphimat ausgefällt werden.

Es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise das kristallisierte NH_4-Salz zu erhalten. Beim Zusatz von Alkohol entstand zuerst eine weiße Trübung. Alsbald aber setzte sich eine ölige Schicht am Boden ab, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Aus der nach der Vorschrift von Römer dargestellten Säure war ebenfalls, wie bei der Trimetraphosphimsäure, kein kristallines Salz zu erhalten, sondern nur eine ölige, syrupöse Masse.

III.

Die quantitative Bestimmung der Metaphosphimsäuren und deren Salze.

Zur Prüfung der Salze auf ihre Reinheit, wurde die Titrationsmethode mit 1/10 n-Eisenalaunlösung angewandt.[9])

Die Metaphosphimsäuren reagieren mit Ferrisalzen. Es werden aus ihren Lösungen weiße, schleimige Niederschläge von Eisenmetaphosphimat ausgefällt. Der gebildete Niederschlag ist unlöslich in Säuren; dagegen in Ammoniak leichtlöslich mit braunroter Farbe unter Komplexbildung.

Eine abgewogene Menge Säure wurde in Wasser gelöst, einige Tropfen Rhodanammoniumlösung als Indikator zugesetzt und mit einer 1/10 n-Eisenalaunlösung titriert. Die Lösungen müssen erwärmt werden, damit der gebildete Niederschlag schnell ausflockt, und sich besser absetzt. Ist die Ausfällung beendet, so färbt der nächste Tropfen die Lösung rot durch Bildung von Eisenrhodanid.

Nach den Angaben von Römer kommen auf zwei Moleküle $Fe^{\cdots}$ neun PNO_2H_2-Gruppen, und zwar sowohl bei den Präparaten der Tri-Form, als auch bei denen der Tetra-Form. Demnach müßte die schwerlösliche Verbindung als eine komplexe Säure aufgefaßt werden, mit der Formel $H_3[Fe_2(PNO_2H)_9]$.

Meine neu ausgeführten Titrationen stimmen mit dieser Annahme nicht überein. Es wurde nämlich festgestellt, daß bedeutend mehr Eisenalaunlösung verbraucht wurde, als den 2 Mol $Fe^{\cdots}$ entsprechen. Die genaue Untersuchung ergab, daß nicht 2 Mol $Fe^{\cdots}$ sondern 3 $Fe^{\cdots}$ für die vollständige Ausfällung von 9 $[PNO_2H_2]$-Gruppen benötigt wurden. Demnach bildet sich ein metaphosphimsaures Eisensalz, das den anderen Salzen vollkommen entspricht: $P_3N_3O_6H_3Fe$.

[9]) Ber. 57, 1351.

Die Reaktionsgleichungen würden lauten:

Für 2 Mol Fe ···

$$3\,(PNO_2H_2)_3 + 2\,Fe^{\cdots} = H_3[Fe_2(PNO_2H)_9] + 6\,H^{\cdot}$$
$$9\,(PNO_2H_2)_4 + 8\,Fe^{\cdots} = 4\,H_3[Fe_2(PNO_2H)_9 + 24\,H^{\cdot}$$

Für 3 Mol Fe ···

$$\left.\begin{array}{l} 3\,(PNO_2H_2)_3 + 3\,Fe^{\cdots} = Fe_3(PNO_2H)_9 + 9\,H^{\cdot} \\ 3\,(PNO_2H_2)_4 + 4\,Fe^{\cdots} = Fe_4(PNO_2H)_{12} + 12\,H^{\cdot} \end{array}\right\} Fe(PNO_2H)_3$$

Tri - Form	Einwage g	I ber. ccm	II ber. ccm	III beob. ccm
Na-Salz	0,1102	2,42	3,64	3,59
NH_4-Salz	0,0623	1,38	2,065	2,07
K-Salz	0,0589	1,21	1,94	1,94
freie Säure	0,1436	3,37	4,74	6,4

In Spalte I der vorstehenden Tabelle ist die für 2 Mol Fe ··· berechnete Menge, in Spalte II die für 3 Mol Fe ··· berechnete Menge Eisenalaunlösung angegeben. Spalte III gibt den tatsächlichen Verbrauch bis zur Rotfärbung an. Der Faktor der benutzten Eisenalaunlösung war 0,1038.

Die Tabelle zeigt, daß bei den Salzen genau die Mengen verbraucht wurden, die 3 Mol Fe ·· entsprechen. Die freie Säure dagegen verbraucht mehr.

Wurde durch die berechnete Menge 1/10 n-HCl die Metaphosphimsäure aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, so wurde auch hier die Menge Eisenalaunlösung titriert, die 3 Mol Fe ··· entspricht.

Bei der Tetrametaphosphimsäure und ihren Salzen wurden dieselben Ergebnisse festgestellt.

Tetra-Form	Einwage g	I. ber. ccm	II. ber. ccm	III. beob. ccm
freie Säure Stokes	0,04015	0,97	1,36	1,41
NH_4-Salz	0,0378	0,858	1,284	1,30
freie Säure Römer	0,0381	1,05	1,59	1,88

Auch hier wurde bei der freien Säure nach Römer mehr Lösung verbraucht, als der berechneten Menge entspricht.

IV.

Die elektrische Leitfähigkeit der Metaphosphimsäuren und ihrer Salze.

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen sollte untersucht werden, ob sich die Annahme von der Drei- bezw. Vierwertigkeit der Säuren und Salze bestätige, und ob die von Stokes dargestellten Präparate mit denen Römers sich identisch erweisen. Schließlich wurde noch geprüft, ob irgendwelche Analogien bestehen zwischen den Metaphosphimaten und den Metaphosphaten. Es wurden zum Vergleich die Natriumsalze des Tri- und Tetrametaphosphates gemessen.

Das $Na_3P_3O_9 + 6\ H_2O$ wurde nach den Angaben von v. Knorre[10]) hergestellt durch Mischen von 60 g $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$ mit 17 g NH_4NO_3 und Erhitzen des Gemisches auf 300°. Die Masse wurde in H_2O gelöst.

Die Salzlösung wurde dann nicht der freiwilligen Verdunstung zur Kristallisation überlassen, sondern das Wasser wurde im Vakuum bei 30—35° abdestilliert. Hierdurch wurde vermieden, daß an dem Präparat Zersetzungen auftreten konnten. Während das durch freiwillige Verdunstung kristallisierte Salz mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ und Zinkazetat geringe Fällungen gibt, ist dieses bei dem im Vakuum gewonnenen nicht der Fall. Das Produkt ist demnach rein und ergab die theoretischen Analysenwerte.

Das Natriumtetrametaphosphat wurde nach der Vorschrift von Fr. Warschauer[11]) hergestellt durch Eintragen von CuO in conc. H_3PO_4 vom spez. Gew. 1,75. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch allmählich erhitzt bis zur Temperatur 448°. Die erkaltete Masse wurde dann in eine Na_2S-Lösung eingetragen und durch schwaches Erwärmen umgesetzt. Aus der vom gebildeten CuS abfiltrierten Lösung fällt Alkohol $Na_4P_4O_{12} + 4\ H_2O$. Die Analysenresultate entsprachen der Theorie.

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten wurde nach der Methode von Fr. Kohlrausch mit der Wheatstone'schen Brücke und Telefon durchgeführt. Als Widerstandsgefäß wurde das von Cantor beschriebene[12]) benutzt. Die Widerstandskapazität wurde mit einer 1/50 n-KCl-Lösung bestimmt. Sie betrug 0,243. Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers war $2{,}0 — 2{,}3 \times 10^{-6}$.

---

[10]) Ztschr. f. anorg. Chem. **24,** 383.
[11]) Ztschr. f. anorg. Chem. **36,** 147.
[12]) Ztschr. f. Elektrochem. **9,** 922.

Die Messungen wurden bei 25° durchgeführt. Es wurden 1/32 molare Lösungen hergestellt, und diese bis 1/1024 verdünnt.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet „v" die Verdünnung in Litern, bezogen auf ein Grammmolekül des Salzes, „λ mol" ist die Molekularleitfähigkeit und „λ äquiv" die daraus erhaltene Aequivalentleitfähigkeit.

Für die Salze der Trimetaphosphimsäure wurden folgende Werte gemessen:

$P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4\ H_2O$

v	λ mol	λ äquiv
32	220,17	73,39
64	242,51	80,84
128	265,27	88 42
256	284,79	94,93
512	302,31	100,77
1024	315,87	105,29

$\lambda \infty = 110{,}87$

$P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$

v	λ mol	λ äquiv
32	260,64	86,88
64	285,67	95,22
128	310,07	103,36
256	332,52	110,84
512	350,01	116,67
1024	363,64	121,22

$\lambda \infty = 126{,}05$

$P_3N_3O_6H_3K_3$

v	λ mol	λ äquiv
32	—	—
64	—	—
128	341,77	113,92
256	364,42	121,48
512	388,56	129,52
1024	413,18	137,73

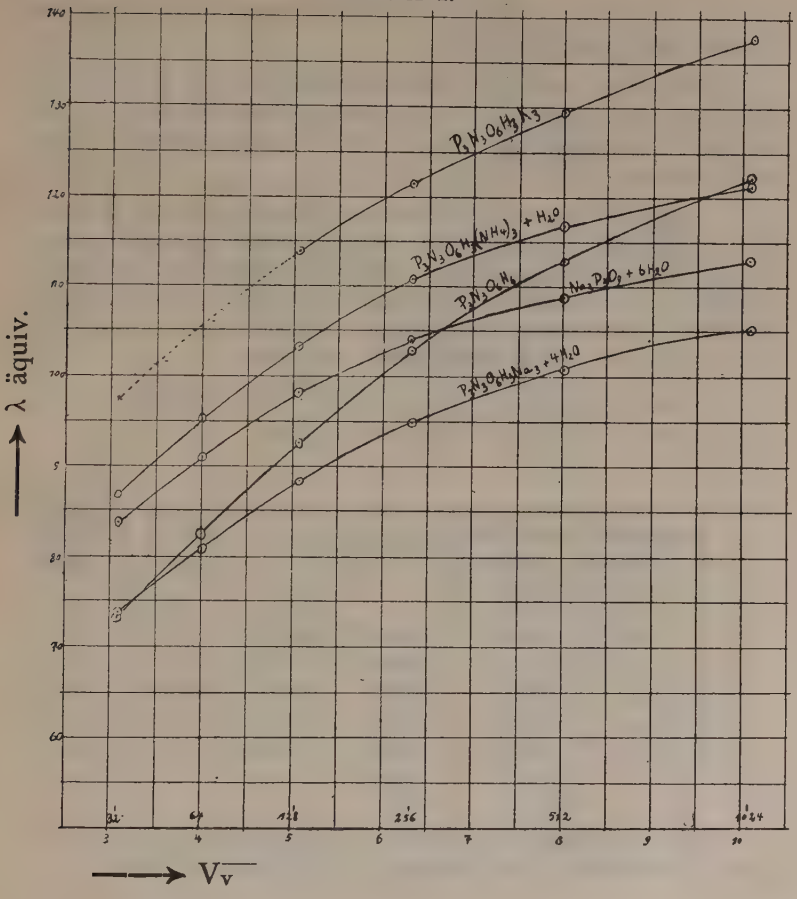
$\lambda \infty = 148{,}4$

$P_3N_3O_6H_6$

v	λ mol	λ äquiv
32	220,72	73,57
64	247,63	82,54
128	278,02	92,67
256	308,76	102,92
512	338,63	112,88
1024	366,43	122,14

$\lambda \infty = 135{,}23$

Tafel I.



$Na_3P_3O_9 + 6\ H_2O$

v	λ mol	λ äquiv
32	251,10	83,70
64	272,93	90,97
128	294,55	98,18
256	312,16	104,05
512	326,31	108,77
1024	338,95	112,96

In der Tafel I sind die Leitfähigkeits-Kurven der einzelnen Salze aufgezeichnet.

Die Kurve des Kaliumtrimetaphosphimats konnte erst von der Verdünnung v = 128 festgelegt werden, da die geringe Löslichkeit des Salzes die Messung größerer Konzentrationen nicht möglich machte.

Ferner mußten die sämtlichen Messungen mit molekularen Lösungen durchgeführt werden, und aus der gefundenen Mol-Leitfähigkeit die Aequivalentfähigkeit errechnet werden. Die Aequivalentlösungen der Salze zeigten schon bei der Verdünnung 1/512 bezw. 1/1024 Zersetzungen, die eine Abnahme der Leitfähigkeit bewirkten.

In der folgenden Tabelle sind die Meßresultate der äquivalenten Lösungen zusammengestellt.

v	$P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4\ H_2O$	$P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$	$P_3N_3O_6H_3K_3$	$P_3N_3O_6H_6$	$Na_3P_3O_9 + 6\ H_2O$	Literaturwerte v. Knorre
32	84,93	99,91	—	78,92	89,2	89,5
64	91,89	106,10	106,69	87,99	97,4	97,9
128	96,39	111,13	116,14	96,78	105,3	105,9
256	99,45	114,01	124,79	102,91	110,7	109,5
512	98,67	114,80	130,80	104,82	118,1	118,7
1024	90.91	106,90	132,20	99,04	121,7	122,4

Die Messungen der Tetrametaphosphimsäuren und ihres Ammoniumsalzes ergaben die folgenden Werte:

$P_4N_4O_8H_8$

v	λ mol	λ äquiv
32	—	—
64	233,58	58,40
128	255,18	63,80
256	277,92	69,48
512	303,86	75,97
1024	330,10	82,53

$\lambda\infty = 91{,}97$

$P_4N_4O_8H_8 + 2\ H_2O$

v	λ mol	λ äquiv
32	—	—
64	523,79	130,92
128	581,55	145,39
256	639,66	159,91
512	693,81	173,45
1024	752,87	188,22

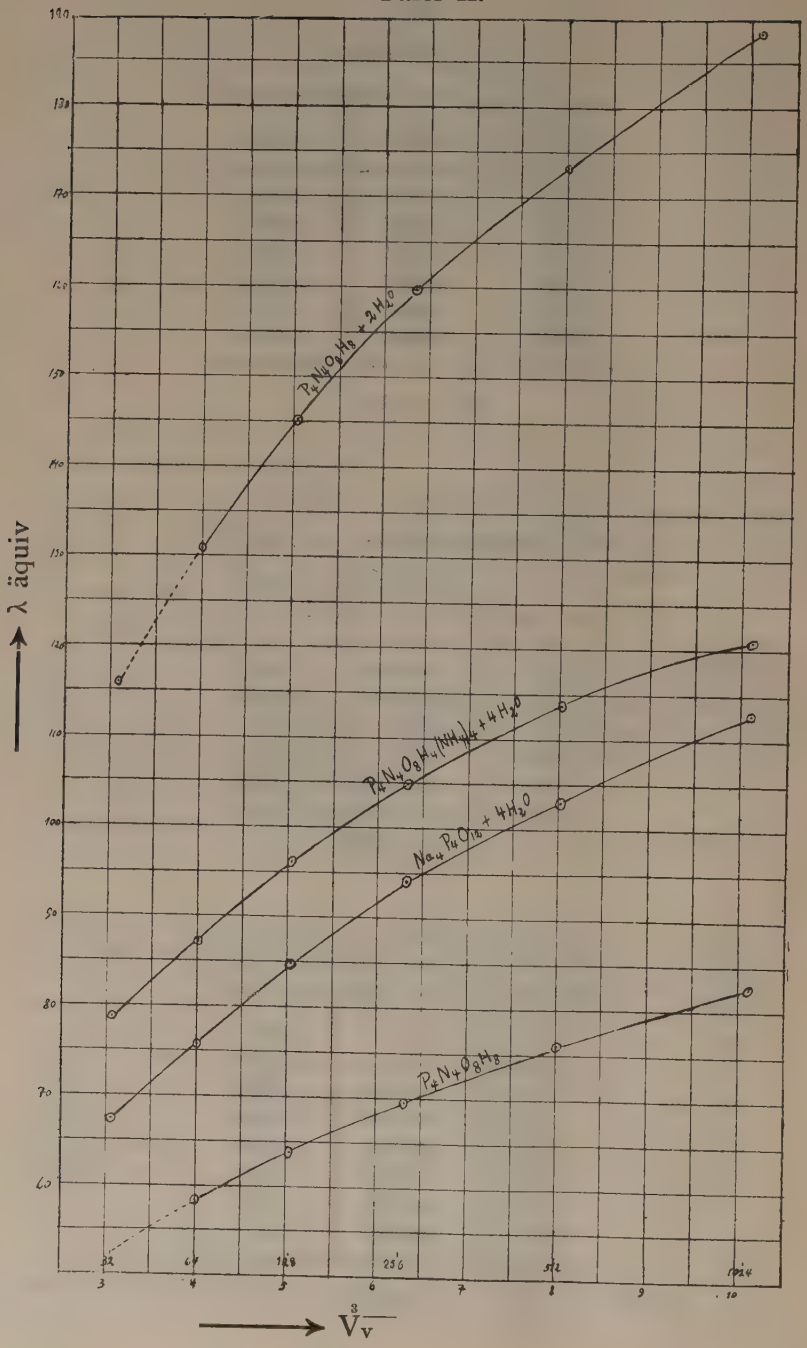
$\lambda\infty = 209{,}37$

$P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4 + 4\ H_2O$

v	λ mol	λ äpuiv
32	314,73	78,68
64	348,64	87,16
128	384,95	96,24
256	419,87	104,97
512	454,92	113,73
1024	484,08	121,02

$\lambda\infty = 130{,}53$

Tafel II.


λ äquiv
$\sqrt[3]{V_v}$
$P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$
$P_4N_3O_8H_4(NH_4)_4 + 4H_2O$
$Na_4P_4O_{12} + 4H_2O$
$P_4N_4O_8H_8$

$Na_4P_4O_{12} + 4\ H_2O$

v	λ mol	λ äquiv
32	268,94	67,24
64	302,75	75,69
128	339,09	84,77
256	376,62	94,16
512	411,86	102,97
1024	451,90	112,98

In Tafel II sind die Kurven zu diesen Resultaten aufgetragen.

Die Messungen der Aequivalentlösungen sind auch hier in folgender Tabelle beigegeben. Das NH_4-Salz zeigt eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung v = 1024. Die freien Säuren dagegen nähern sich bei dieser Verdünnung einem Maximum.

v	$P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4 + 4\ H_2O$	$P_4N_4O_8H_8$	$P_4N_4O_8H_8 + 2\ H_2O$	$Na_4P_4O_{12} + 4\ H_2O$	Literaturwerte Warschauer
31	96,12	67,28	151,88	86,59	85,6
64	104,17	73,42	164,87	96,01	95,7
128	110,71	79,52	176,46	104,8	104,5
256	115,83	85,54	187,49	112,75	113,6
512	120,37	91,18	195,81	119,97	120,6
1024	110,36	94,20	195,97	126,63	126,2

Berechnet man die Aequivalentleitfähigkeit für v = 32 und v = 1024 und bildet den Unterschied Δ dieser Werte, so gibt der Quotient $n = \frac{\Delta}{10}$ die Valenz an (Ostwald-Walden'sche Regel).

Tri - Form	Δ	$n = \frac{\Delta}{10}$
Na - Salz	31,9	3,19
NH_4 - Salz	34,34	3,43
K - Salz	40,23	4,02
freie Säure	—	—
$Na_3 P_3 O_9 + 6 H_2 O$	32,5	3,25
Tetra - Form		
freie Säure (Römer)	—	—
freie Säure (Stokes)	—	—
NH_4 — Salz	42,34	4,23
$Na_4 P_4 O_{12} + 4 H_2 O$	40,04	4,00

Wie die Tabelle zeigt, ist bei den Salzen die Valenzregel noch anwendbar. Das Na - Salz und NH_4 - Salz der Triform ergeben die Dreiwertigkeit, das NH_4 - Salz der Tetraform die Vierwertigkeit. Die freie Trimetaphosphimsäure stimmt in ihrem Werte nicht mehr mit der Valenzregel überein.

Errechnet man durch Extrapolation der Kurven die wahrscheinlichen Werte für das Kaliumtrimetaphosphimat und für die beiden Tetrametaphosphimsäuren, so sieht man, daß dieselben nicht mehr der Valenzregel gehorchen.

Nach einem Gesetz von Kohlrausch setzt sich der Grenzwert der Aequivalentleitfähigkeit aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und des Anions additiv zusammen.

Es kann also aus dem ermittelten Grenzwert der Salze und aus der bekannten Jonenbeweglichkeit des Kations die des unbekannten Anions der Metaphosphimsäure errechnet werden. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

	$\lambda\infty$	l_K	l_A
$P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4H_2O$	110,87	50,9	60,0
$P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$	126,05	74,9	51,65
$P_3N_3O_6H_3K_3$	148,40	74,4	74,0
$P_3N_3O_6H_6$	135,23	348,95	—
$Na_3P_3O_9 + 6H_2O$ Nach v. Knorre	119,4	49,00	70,4
$P_4N_3O_8H_4(NH_4)_4 + 4H_2O$	130,53	74,9	55,6
$P_4N_4O_8H_8$	91,97	348,95	—
$P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$	209,37		—
$Na_4P_4O_{12} + 4H_2O$ Nach Warschauer	126,2	53,9	72,3

Die auftretenden Differenzen zeigen, daß sich hieraus keine entscheidenden Schlüsse ziehen lassen für die Größe des Anions l_A der Metaphosphimsäure. Vielleicht sind die Unterschiede in den Werten auf Zersetzungen noch unbekannter Art zurückzuführen.

Die größere Wahrscheinlichkeit aber ist die, daß es sich in den vorliegenden Säuren um kompliziert zusammengesetzte, schwache Elektrolyte handelt, die nur einer partiellen Dissoziation unterworfen sind. Für solche mehrbasischen, schwachen Säuren hat das Gesetz von Fr. Kohlrausch keine Gültigkeit.

Die freien Säuren zeigen in ihren Leitfähigkeiten am allerwenigsten einen inneren Zusammenhang. Die aus dem Pyridinsalz gewonnene Trimetaphosphimsäure besitzt eine viel größere Leitfähigkeit als die entsprechende Tetrasäure. Beide bleiben aber weit hinter der Leitfähigkeit der $P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$, die von Stokes dargestellt wurde.

Die Kurven der Salze zeigen einen bedeutend gleichmäßigeren Verlauf als die der freien Säuren. Die Werte der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions aber fallen auch weit auseinander. Einen angenähert gleichen Wert für das Anion ergeben die NH_4-Salze der Tri- und Tetrametaphosphimsäure, nämlich 51,65 und 55,6. $P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4$

+ 4 H_2O hat zunächst die geringere Leitfähigkeit. Mit zunehmender Verdünnung aber nähert sich der Wert mehr und mehr dem $P_3H_3O_6H_3(NH_4)_3$ + H_2O und geht schließlich in die Kurve des letzteren über.

V.

Die P_H -Bestimmung der Tri- und Tetrametaphosphimate.

Zur Bestimmung der H'-Jonenkonzentrationen der Metaphosphimate und Metaphosphate wurde die Indikatoren-Methode mit Puffern nach Sörensen angewandt.

Für die Metaphosphimate wurde als geeigneter Indikator Bromthymolblau mit dem Umschlagsgebiet 6—7,6 gefunden. Für die entsprechenden Natriummetaphosphate wurde Phenolrot mit dem Umschlagsgebiet 6,8—8,4 benutzt. Als Pufferlösungen kamen in diesem Falle 1/15 mol primäres Kaliumphosphat und 1/15 mol sekundäres Natriumphosphat in Betracht.

Die Salze wurden in 1/10 und 1/100 molaren Lösungen gemessen.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen P_H -Werte zusammengestellt.

	1/10 mol	1/100 mol
$P_3N_3O_6H_3Na_3$ + 4 H_2O	6,14	6,56
$P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3$ + H_2O	6,44	6,61
$P_3N_3O_6H_3K_3$	—	—
$P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4$ + 4 H_2O	6,46	6,60
$Na_3P_3O_9$ + 6 H_2O	7,27	7,18
$Na_4P_4O_{12}$ + 4 H_2O	7,22	7,17

Die Zahlenergebnisse zeigen, daß die Tri- und Tetraphosphimate Salze von saurem Charakter sind. Die Tri- und Tetraphosphate dagegen weisen neutrale Eigenschaft mit schwach alkalischem Einschlag auf.

Diese Resultate stehen in gutem Einvernehmen mit den diskutierten Formeln der beiden Körpergruppen.

Die Metaphosphate besitzen keine H-Atome mehr und müssen daher im neutralen Gebiete liegen. Anders ist es bei den Metaphosphimaten, die an den N-Atomen des Kernes noch H-Atome besitzen, welche die saure Eigenschaft der Salze verursachen.

Das Kaliummetaphosphimat wurde nicht untersucht, da die Schwerlöslichkeit desselben kein einwandfreies Resultat feststellen ließ.

Zusammenfassung.

Die aus dem Pyridiniumsalz hergestellten Metaphosphimsäuren der Tri- und Tetraform besitzen kein Kristallisationsvermögen. Ihre Salzlösungen liefern keine kristallinen Produkte.

Analog den Metaphosphorsäuren koagulieren die Metaphosphimsäuren Eiweiß. Die gleiche Reaktion zeigen die von Stokes dargestellten Säuren.

Die nach Stokes durch Verseifung von $(PNCl_2)n$ hergestellten metaphosphimsauren Alkalisalze zeigen bis auf das Kaliumsalz gutes Kristallisationsvermögen.

Die Metaphosphimate koagulieren, ebenso wie die Metaphosphate, auf Zusatz von Essigsäure Eiweiß.

Sowohl die Säuren als auch ihre Salze zeigen das gleiche Verhalten gegen Ferrisalze. Durch die Tritration mit Eisenalaun wurde festgestellt, daß 3 Mol $Fe^{\cdots}$ benötigt werden, um 9 (PNO_2H_2)-Gruppen aus der Lösung zu fällen.

Auf Grund der Valenzregel von Ostwald-Walden sind die metaphosphimsauren Salze als drei- bezw. vierwertig anzusehen. Aus den Leitfähigkeitsmessungen der freien Säuren sind keinerlei Schlüsse zu ziehen auf die Zusammensetzung und Valenz der Säuren. Ebenso läßt sich aus der Jonenbeweglichkeit und der Aequivalentleitfähigkeit die Größe des Säureanions nicht feststellen.

Die Untersuchungen über die $H^{\cdot}$-Jonenkonzentration nach der Indikatorenmethode von Sörensen haben ergeben, daß die Metaphosphimate sauren Charakter besitzen. Die Metaphosphate sind neutral.

Die vorstehende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Münster vom Mai 1927 bis Juni 1929 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die allzeit bereite Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 9. Juli 1901 wurde ich in Oberhausen, Rheinland, als Sohn des Postsekretärs Alfred Laymann geboren. Von 1910 an besuchte ich die Krupp-Oberrealschule in Essen. Dort bestand ich im Juni 1919 die Reifeprüfung. Bis März 1920 diente ich als Freiwilliger im schw. Art. Reg. 6, Grenzschutz-Ost. Nach einjähriger praktischer Tätigkeit als Bergpraktikant wurde ich im Sommersemester 1921 als Studierender des höheren Bergfaches an der Technischen Hochschule in München immatrikuliert. Im Wintersemester 1922/23 begann ich mein chemisches Studium an der Universität in Münster. Das I. Verbandsexamen bestand ich im November 1925 und das II. im Mai 1927.